

固体 ^2H NMR によるアルギン酸塩中の水分子のダイナミクス

(金沢大院・自然) ○石田 靖子, 水野 元博

【序】

アルギン酸は β -D-マンヌロン酸(M) (Fig.1-a)と α -L-グルロン酸(G) (Fig.1-b)からなる高分子で、生体親和性材料として医薬品など幅広い分野で利用されている。アルギン酸は金属イオンを取り込むと錯体を形成するが、その性質は中心金属イオンの種類とその価数により大きく異なる。アルギン酸の 1 価金属塩は水溶性で高粘性のゾル状である。それに対し、2 価金属塩は水に不溶なゲル状である。これは、2 価の金属イオンが取り込まれるとアルギン酸イオンがその金属イオンによって架橋されて、アルギン酸イオン同士が密になり、エッグボックス構造をとるためである(Fig.2)。アルギン酸の部分構造は M のみで形成された M ブロック、G のみで形成された G ブロック、M と G がランダムに結合した MG ブロックの 3 種類がある。エッグボックス構造は G ブロックが多いところで出来ることが知られている。また、アルギン酸塩中の水分子の量によってゲルの硬度は変化し、水分子の運動性はアルギン酸塩の物性に大きく関与していることが予測される。当研究室のこれまでの研究により、アルギン酸塩中には運動性の異なった 3 種類の水分子が存在することが明らかになった。そこで、本研究では固体 ^2H NMR を用いてアルギン酸塩中の水分子のダイナミクスとアルギン酸内部の構造の関係を明らかにすることを目的とした。

【実験】

本研究では、中心金属が Cu^{2+} のアルギン酸塩(以下、Alg-Cu) を用いた。Alg-Cu は CuCl_2 重水溶液中に Alg-Na 重水溶液を滴下し、1 日 CuCl_2 重水溶液の中に浸したゲル状試料を得た。DSC の測定は Rigaku Thermo plus EVO DSC 8230 を用いた。固体 ^2H NMR の測定は Chemagnetics CMX-300 分光器を用いて、共鳴周波数 45.282 MHz で行った。常磁性相互作用による歪みを取り除くためエキソサイクル四極子エコー法を用いた。スピナー格子緩和時間(T_1)の測定は反転回復法を用いた。ESR 測定は JEOL JES-PE-3X を用いた。

【結果・考察】

[^2H NMR スペクトル温度依存性]

Fig.3 に Alg-Cu の ^2H NMR スペクトルの温度変化を示す。低温ではブロードなスペクトルが得られた。温度を上げていくと、ブロードなスペクトルと共に 0 kHz 付近にシャープなスペクトルが現われた。273 K では、0 kHz 付近のシャープなスペクトルだけとなった。また、低温のブロードなスペクトルは非対称な線形を示した。これは、 Cu^{2+} が常磁性であるため、常磁性シフトの影響と考えられる。

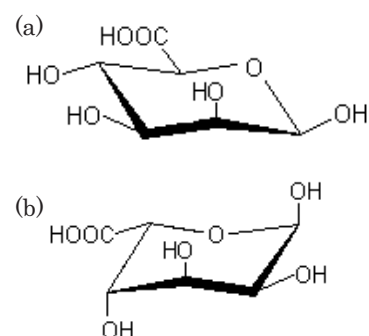


Fig.1 (a) β -D-マンヌロン酸(M)
(b) α -L-グルロン酸(G)

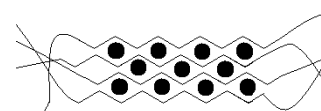


Fig.2 エッグボックス構造

[²H NMR T₁ 測定]

3種類の水分子のうち、バルクに近い水分子は低温では極めて長い T₁ となる。本研究では測定の繰り返し時間を速くすることでバルクに近い水分子の寄与を排除して T₁ 測定を試みた。T₁ 測定において、磁化の回復は単一の指数関数では表すことができず、2成分に分けることができた。T₁ が短い成分は、0 kHz 付近のシャープなスペクトルに対応し、T₁ が長い成分はブロードなスペクトルに対応することがわかった。このことは、T₁ が短い成分は低温まで速い運動をしている水分子に対応し、T₁ が長い成分は遅い運動の水分子に対応することを示している。Alg-Cu の T₁ の温度変化を測定した結果、両成分とも顕著な温度依存性は見られず、常磁性緩和で支配されていることがわかった。

[ESR スペクトル]

Alg-Cu の ESR スペクトルを Fig.4 に示す。スペクトルはローレンツ型の線形を示し、g 因子の異方性は見られなかった。スペクトルより g 値=2.17, 最大傾斜幅 Δν=9.64×10⁸ Hz と見積もられた。

[中心金属と水分子との距離の決定]

²H NMR の T₁ が常磁性緩和で支配されているとき、T₁ は以下の式で表される。

$$\frac{1}{T_1} = \frac{2}{15} \frac{\gamma_I^2 g^2 s(s+1) \beta^2}{r^6} \left(\frac{3\tau_e}{1 + \omega_I^2 \tau_e^2} + \frac{7\tau_e}{1 + \omega_s^2 \tau_e^2} \right)$$

ここで、τ_e は電子スピンの相関時間であり、ESR スペクトルの Δν を用いて、τ_e = 1/√3πΔν と表される。測定で得られた Δν より τ_e = 1.91×10⁻¹⁰ s となった。この τ_e 値を用いて、T₁ の実測値から中心金属と ²H 核間距離 r を見積もった。

その結果、T₁ が短い成分 (T₁ = 4×10⁻³ s) では r = 4.0 Å であり、T₁ が長い成分 (T₁ = 10 s) では r = 15 Å であった。速い運動をしている水分子は中心金属から近い位置に存在し、遅い水分子は中心金属から遠い位置に存在していることがわかった。

【まとめ】

運動性が高い水分子はエッグボックス内の空間に孤立した状態で存在していると考えられる。それに対して、運動性が低い水分子はエッグボックス構造を形成していないパッキングが緩やかなところに集団で存在していると考えられる。

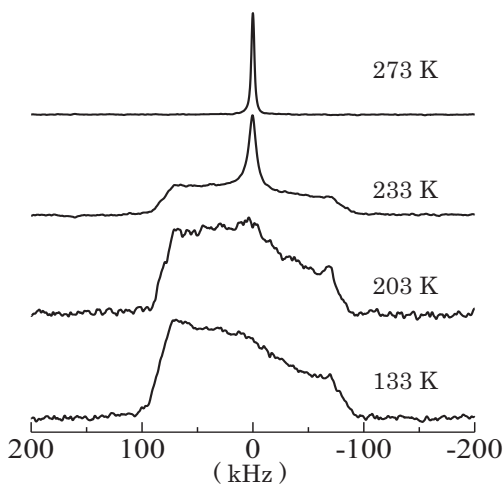


Fig.3 Alg-Cu の ²H NMR スペクトル

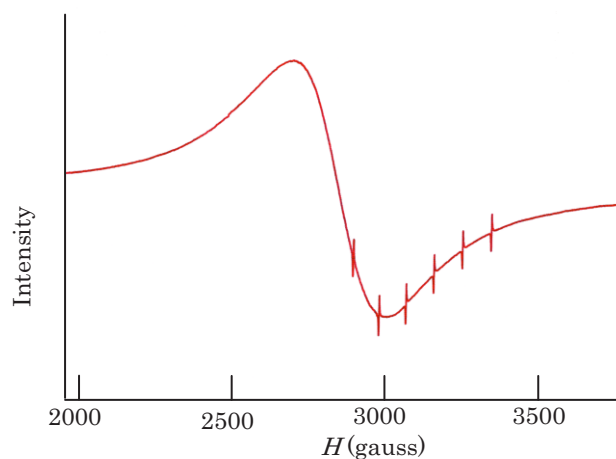


Fig.4 Alg-Cu の ESR スペクトル